



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01118547 A**(43) Date of publication of application: **11.05.89**

(51) Int. Cl. **C08L 7/00**
C08K 5/34
C08K 5/34
C08K 5/56
C08K 5/56
C08L 9/00

(21) Application number: **62275832**(22) Date of filing: **02.11.87**(71) Applicant: **BRIDGESTONE CORP**

(72) Inventor: **YAMAMOTO HISAO**
ITO MICHIO
WATANABE YOICHI
ISEDA YUTAKA

(54) RUBBER COMPOSITION

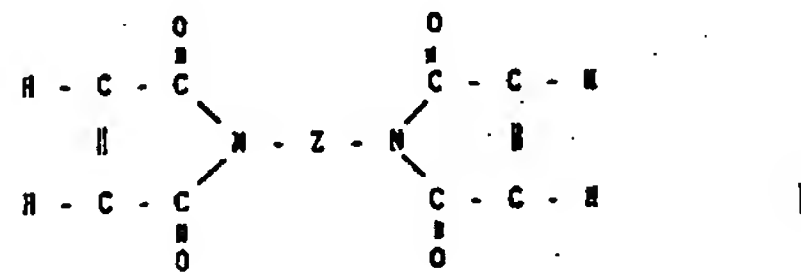
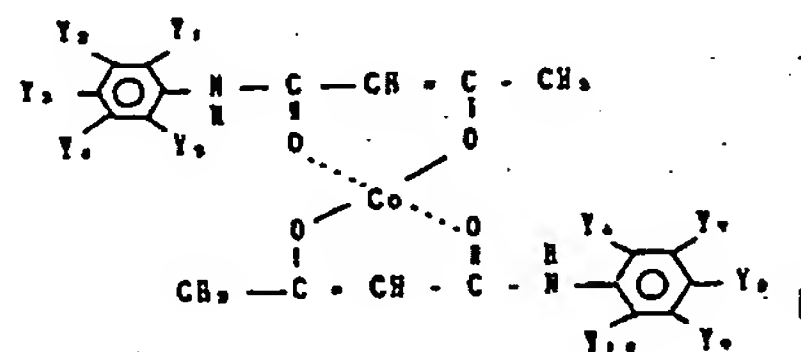
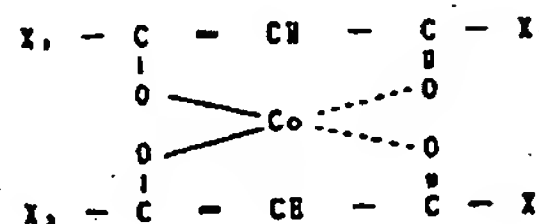
suitably for tire steel belts or steel carcass ply.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PURPOSE: To obtain a rubber composition excellent in all of heat-resistant adhesion, wet heat-resistant adhesion and initial adhesion between rubber and steel cord, by mixing a rubber with a cobalt oxyketone complex and a bismaleimide compound.

CONSTITUTION: A rubber composition is prepared by mixing 100pts.wt. rubber component containing at least 70pts.wt. at least either of a natural rubber and a synthetic polyisoprene rubber with 0.01W1pt.wt. (in terms of the Co content) at least one cobalt oxyketone complex of formula I (wherein X_1WX_4 are each a 1W18C alkyl, a 3W12C cycloalkyl, a 6W14C aryl or the like) or formula II (wherein Y_1WY_{10} are each H, a 1W18C alkyl, a 3W12C cycloalkyl, a 6W14C aryl, a halogen or the like) and 0.2W10pts.wt. bismaleimide compound of formula III (wherein Z is a 2W10C hydrocarbon). This rubber composition is improved in all of heat-resistant adhesion, wet heat-resistant adhesion and initial adhesion between rubber and steel cord and can be applied to steel-reinforced conveyor belts, steel-reinforced hoses, rubber vibration isolators, earthquake-proof rubbers, etc. as well as can be used



⑫ 公開特許公報(A)

平1-118547

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月11日

C 08 L 7/00
C 08 K 5/34CAM
KDM
CAM
KDV

B-6845-4J

5/56

A-6845-4J

C 08 L 9/00

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ゴム組成物

⑯ 特 願 昭62-275832

⑰ 出 願 昭62(1987)11月2日

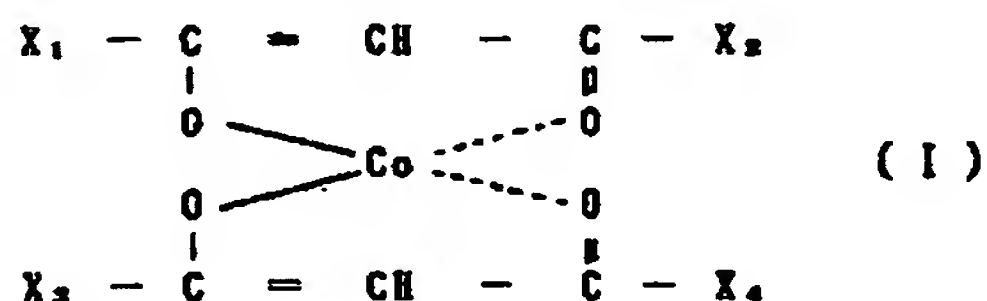
⑱ 発 明 者 山 本 久 生 東京都東村山市多摩湖町3-3-7
 ⑱ 発 明 者 伊 藤 道 雄 東京都小平市小川東町3-4-1-407
 ⑱ 発 明 者 渡 辺 洋 一 東京都小平市小川東町3-4-4-104
 ⑱ 発 明 者 伊 勢 田 裕 東京都立川市幸町4-28-49
 ⑲ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ゴム組成物

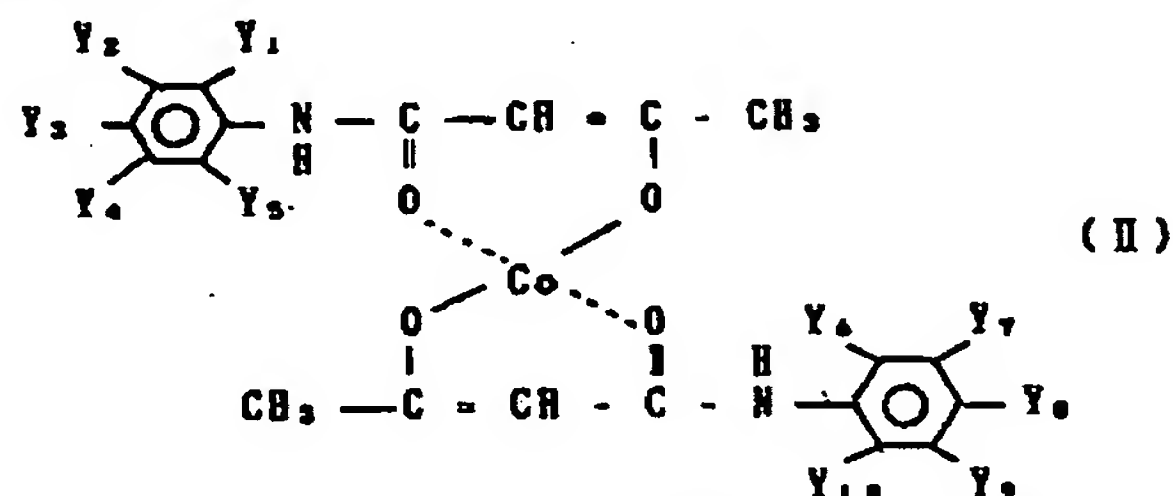
2. 特許請求の範囲

1. 天然ゴムおよび合成ポリイソブレンゴムのいずれか1種または2種のゴムの70重量部以上含有するゴム分100重量部に対し、

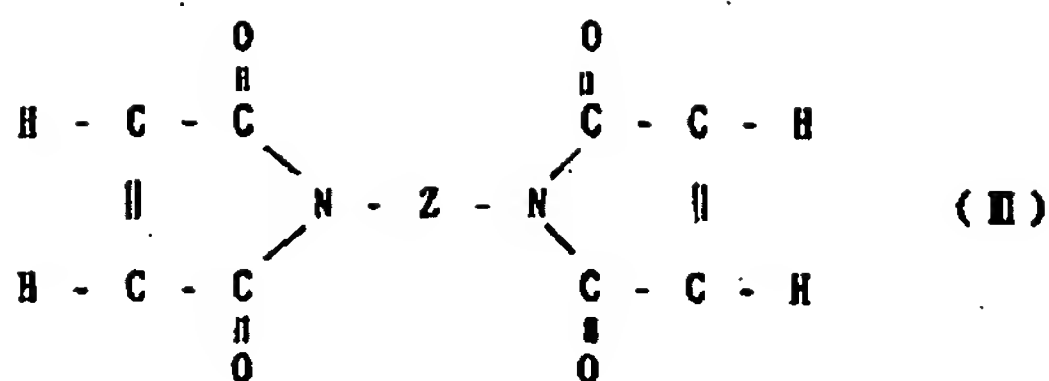


((I) 式中の X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は同一もしくは異っており、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール- $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールオキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、または1以上の二重結合を有する $C_2 \sim C_{10}$ 炭化水素基、ただし X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 の炭素数の合計は4個

以上である)

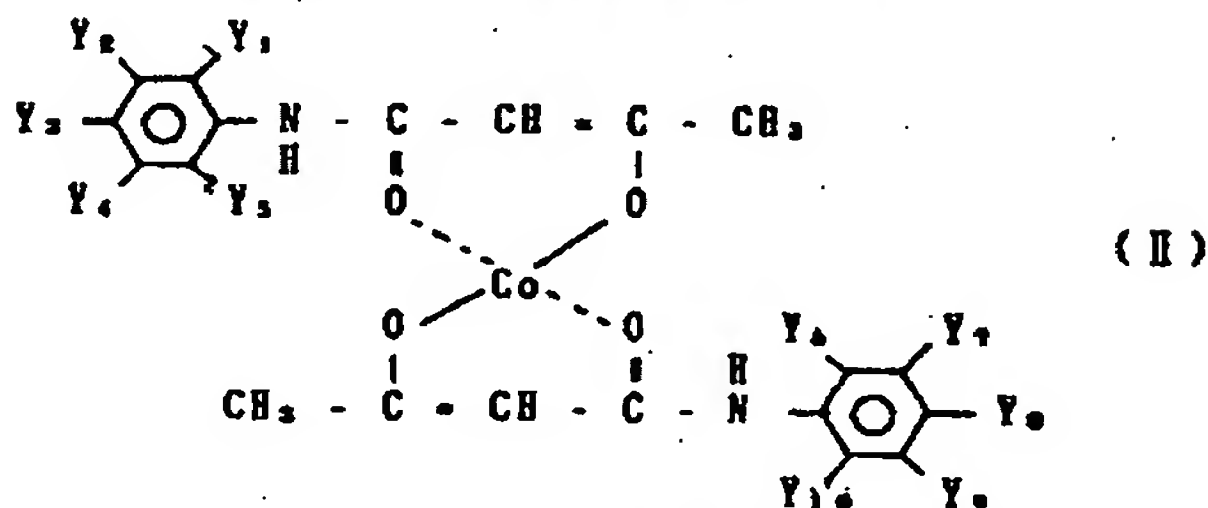


((II) 式中の $Y_1 \sim Y_6$ は同一もしくは異っており、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール- $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールオキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、ハロゲン原子、または1個以上の二重結合を有する $C_2 \sim C_{10}$ 炭化水素基を示す) のいずれかで表わされるコバルトオキシケトン錯体の少なくとも1種をコバルト元素含有量として、0.01~1重量部と、次の一般式(III)



(I) 式中の Z は C₂ ~ C₁₀ 炭化水素基を示す) で表わされるビスマレイミド化合物 0.2 ~ 10 重量部とを配合してなることを特徴とするゴム組成物。

2. コバルトオキシケトン錯体が次の一般式 (II)



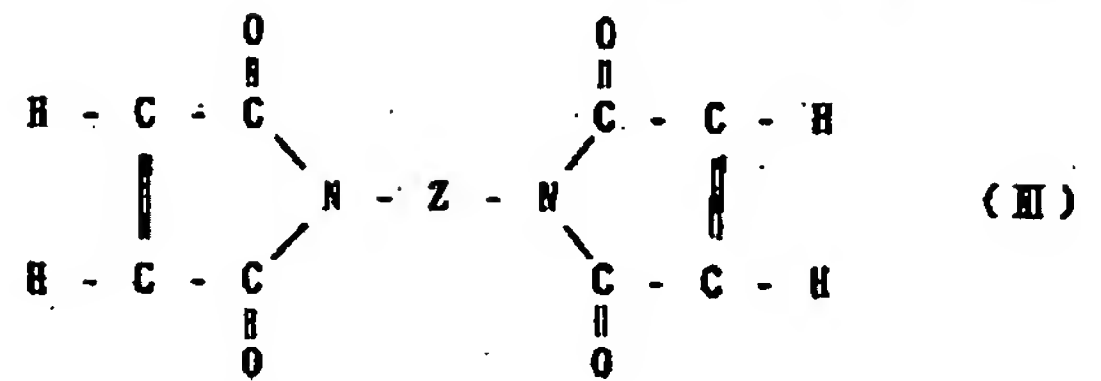
(II) 式中の Y₁ ~ Y₁₀ は前記のものと同一ものを示す) で表わされるコバルトオキシケトン錯体の少なくとも 1 種である特許請求の範囲第 1 項記載のゴム組成物。

(従来の技術)

近年、ベルトやカーカスブライにスチールコードを使用したいわゆるスチールタイヤの発達には目覚ましいものがあり、従来よりスチールコードとゴムとの接着に関して種々の検討がなされてきた。

一般に、スチールコードとゴムとの接着法は、大きく分けて 2 通りあり、一つはレゾルシン/ヘキサメチレンテトラミン/シリカによる RBS 接着系であり、また、他の方法として金属塩、特に有機酸コバルト塩を配合する方法が知られている。これらのうち、特に後者の方法が広く利用され、従来より、金属塩を配合したゴム組成物がスチールコードコーティングゴムとして提案されている。例えば、特公昭 56 - 39828 号公報、特開昭 54 - 52188 号公報、特公昭 50 - 33905 号公報、特公昭 49 - 20072 号公報、特公昭 52 - 26276 号公報、特公昭 54 - 31511 号公報、特開昭 58 - 89631 号公報等に、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、オレイン酸コバルト、トール油酸コバルト、

3. ビスマレイミド化合物が次の一般式 (III)



(III) 式中の Z は C₆ ~ C₁₀ のアリール基またはアリール-アルキル基を示す) で表わされるビスマレイミド化合物である特許請求の範囲第 1 項記載のゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はゴム組成物、例えば、タイヤ、ベルト、ホース、防振ゴムなどのゴム製品に使用するゴム組成物に関し、詳しくはゴム補強用スチールコードとの接着性、耐熱性および耐湿熱性に優れ、スチールコードコーティングゴムとして使用した場合に優れた耐熱接着性および耐湿熱接着性を有する金属接着用として好適なゴム組成物に関するものである。

樹脂酸コバルト等を接着プロモーターとして配合したゴム組成物が開示されている。

また、特公昭 56 - 19820 号公報には、コバルトアセチルアセトナートを配合したゴム組成物が開示されている。

他方、ビスマレイミド化合物をゴム組成物に配合することにより、ゴム物性を改良する試みもなされている。例えば、特開昭 61 - 238501 号公報によれば、ゴム 100 重量部に対してビスマイミド 0.1 ~ 1.5 重量部および促進剤 0.3 ~ 3 重量部を配合し、ビスマレイミドに対する硫黄および促進剤のそれぞれの重量比を特定したトレッドゴムは耐熱ブローアウト性、耐摩耗性、グリップ性を改善することが開示されている。

また、特開昭 61 - 14238 号公報では、ビスマレイミド化合物とジベンゾチアジルスルフィドまたはテトラアルキルチウラムジスルフィドのうち 1 種または 2 種以上と硫黄とを各々特定量含有させた天然ゴム組成物は、高温加硫における加硫戻りを起こすことなく引張強さの優れた加硫物が得

られると記載されている。

また、特開昭61 - 51041号公報は、P - アルキルフェノールサルファイド樹脂とビスマレイミド類とを含有するハロゲン化ブチルゴム組成物は加硫速度を向上し、しかも耐熱性に優れた加硫ゴムを与えると記載されている。

また、特開昭61 - 166844号公報は、天然ゴムおよび／または合成ゴムにビスマレイミド類とスルフェンアミド類とジチオリン酸類と硫黄とを配合することにより、スコーチ性、加硫戻り性、耐熱劣化、耐屈曲亀裂性の改善されたゴム組成物が得られることが開示されている。

また、特開昭62 - 7739号公報は、アビエチン酸コバルトと直鎖状アルキレンビスマレイミドとを配合することによりゴムとスチールワイヤとの耐熱接着性が得られることが開示されている。

更にまた、最近マンケム社より「マノボンドC」として商品化されているコバルト錯体の作用として知られているように、英国特許第972804号明細書記載のボロン含有有機酸コバルト錯体を配合す

求特性を満たすゴム組成物は提案されていない。例えば、レゾルシン／ヘキサメチレンテトラミン／シリカによるRHS配合系では耐湿熱接着性および耐熱接着性の点で不満足であり、有機酸コバルト塩あるいはコバルトオキシケトン錯体の配合系では耐湿熱接着性の点で不満足であり、また有機酸コバルト塩／直鎖状アルキレンビスマレイミドによる配合系では初期接着性の点で不満足であり、更にボロン含有有機酸コバルト錯体の配合系では耐熱接着性の点で不満足であるという問題点があった。

すなわち本発明の目的は、上記の従来の問題点を解決し、最近の厳しいタイヤ使用条件下でのタイヤ耐久性向上とタイヤ生産性向上とを同時に達成するのに好適なゴム組成物、即ちゴムとスチールコードとの耐熱接着性および耐湿熱接着性が共に優れ、しかも初期接着性が良好なスチールコード接着用として好適なゴム組成物を提供することにある。

ることによりゴムとスチールワイヤとの比較的良好的な耐湿熱接着性が得られることが知られている。
(発明が解決しようとする問題点)

ところで、自動車タイヤへの安全性、高速走行性、耐久性等に対する要求は近年益々高くなってきており、上記従来の技術では必ずしも充分満足のいく接着性が得られていない。

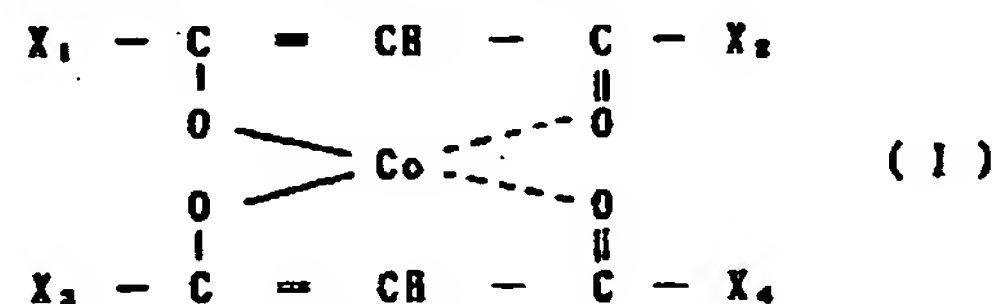
即ち、スチールコードにより補強されたタイヤにおいては、走行により発生する熱により、また場合によっては高温度下の熱により、ゴムとスチールコードとの接着力低下を引き起こし、タイヤ故障の原因となるが、従来技術では最近の厳しいタイヤ使用条件下では充分なタイヤ耐久性が得られなくなってきている。

また、製造工程の合理化、省エネルギーの面からは短時間加硫が重要となるため、スチールコードとゴムとの接着に用いられる接着プロモーターには耐熱接着性および耐湿熱接着性のみならず、初期接着強度を著しく高めることが要求されるようになってきているが、従来、これらの全ての要

(問題点を解決するための手段)

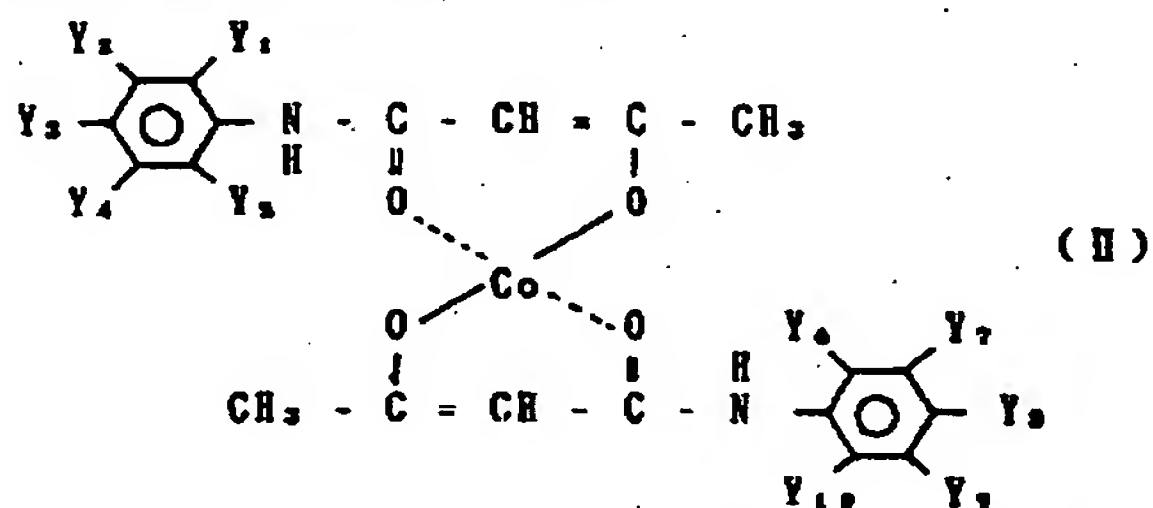
本発明者らは、従来のスチールコード接着用ゴム組成物では得られなかったゴムとスチールコードとの耐熱接着性および耐湿熱接着性が共に優れ、しかも初期接着性が良好なゴム組成物を提供し得る方法を見出すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のコバルトオキシケトン錯体とビスマレイミド化合物との組合せを選ぶことにより所期の目的が達せられることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、天然ゴムおよび合成ポリイソプレンゴムのいずれか1種または2種のゴムを70重量部以上含有するゴム分100重量部に対し、次の一般式(I)および(II)



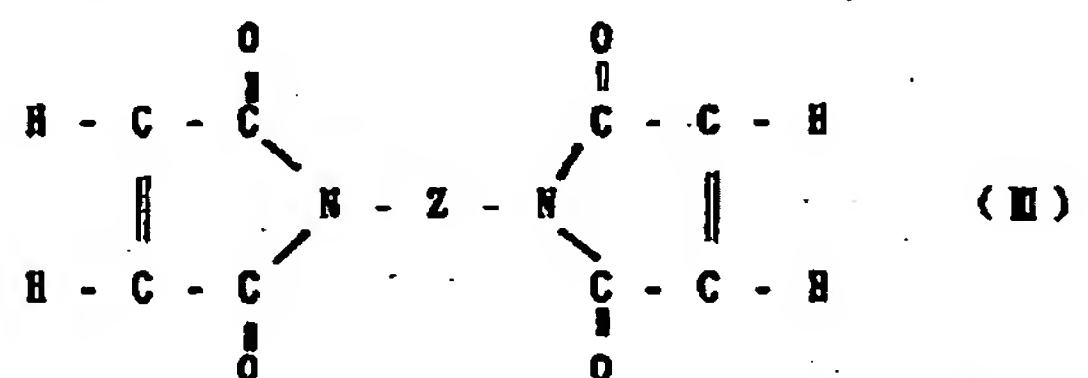
((I)式中の X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は同一もしくは異なっており、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル

基、 $C_2 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール- $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールオキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、または1以上の二重結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ 炭化水素基、ただし X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 の炭素数の合計は4個以上である)



((II) 式中の $Y_1 \sim Y_{10}$ は同一もしくは異なり、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール- $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールオキシ基、 $C_6 \sim C_{14}$

アリール- $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、ハロゲン原子、または1個以上の二重結合を有する $C_2 \sim C_{12}$ 炭化水素基を示す)のいずれかで表わされるコバルトオキシケトン錯体の少なくとも1種をコバルト元素含有量として、0.01~1重量部と、次の一般式(III)



((III) 式中のZは $C_2 \sim C_{12}$ 炭化水素基を示す)で表わされるビスマレイミド化合物0.2~10重量部とを配合してなることを特徴とするゴム組成物に関するものである。

本発明のゴム組成物を構成するゴムは、硫黄加硫可能なゴムであって、具体的には、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン-イソブチレン共重合体ゴムおよびそのハロゲン化物、

エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム(BPDM)、ブタジエン-プロピレン共重合体ゴム、ブタジエン-エチレン共重合体ゴム、ブタジエン-イソブレン共重合体ゴム、ポリペンタナマー等、あるいはこれらのブレンド物が挙げられる。これらのうち、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムおよびこれらのブレンド物が汎用性が高いことから、特に好適である。

本発明において、このようなゴムに配合するコバルトオキシケトン錯体は、上記一般式(I)および(II)で表わされるものである。

上記(I)式において X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 としては、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、neo-ペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、n-ヘプチル、イソヘプチル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、ベンジ

ル、メチルフェニル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、シクロオクチル、ノニル、デシル、ナフチル、ウンデシル、ナフチルメチル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、アントラセニル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、またはオクタデシル等の各種置換基が挙げられる。

また上記(II)式において Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 、 Y_{10} としては、具体的には、水素原子、あるいはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、neo-ペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、メチル-シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、ナフチル、アントラセニル、ナフチルメチル、シクロヘプチル、シクロオクチル、フェニル、ベンジル、

シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、9-オクタデセニル、またはメチルフェニル等の各種置換基が挙げられる。

また、上記ゴムに配合されるビスマレイミド化合物は、上記一般式(Ⅱ)で表わされるものである。

上記一般式(Ⅱ)においてZとしては、具体的には、フェニレン、トリレン、キシリレン、エチルフェニレン、エチルメチルフェニレン、イソプロピルフェニレン、イソブチルフェニレン、イソプロピルメチルフェニレン、ジエチルフェニレン、プロルフェニレン、ブチルフェニレン、tert-ブチルフェニレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、アミレン、イソアミレン、ヘキサメチレン、ペンタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン等が挙げられる。

なお、本発明のゴム組成物中には、上記のコバルトオキシケトン錯体およびビスマレイミド化合物以外に目的に応じて各種配合剤が含有されていても良い。これらの各種配合剤としては、カーボン

ブラック、シリカ、炭酸カルシウム等の補強剤や充填剤、アロマオイル等の軟化剤、硫黄、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等の通常ゴム工業で使用される配合剤を、適宜必要に応じて、通常の配合量の範囲内で配合することができる。

(作 用)

本発明において、ゴム組成物中に配合されるコバルトオキシケトン錯体は、ゴム100重量部に対してコバルト元素の含有量として0.01~1重量部である。配合量が0.01重量部未満では十分な効果が期待できず、1重量部を超えて配合することは、ゴム物性の低下をきたすばかりか、経済的にも好ましくない。本発明においては、このコバルト元素含有量は特に0.05~0.5重量部とするのが好ましい。

また、本発明のゴム組成物中に配合されるビスマレイミド化合物は、ゴム100重量部に対して0.2~10重量部である。配合量が0.2重量部未満では十分な効果が期待できず、10重量部を超えて配合することはゴム物性の低下をきたすばかりか経済

的にも好ましくない。本発明においては、このビスマレイミド化合物は、特に0.5~5重量部とするのが好ましい。

以上の構成からなる本発明のゴム組成物は、特に金属との接着に好適に用いられ、例えばタイヤのスチールベルト、スチールブレーカー、スチールカーカスブライ、ワイヤチューファ、ワイヤフリッパー、ビードワイヤ等のコーティングゴム組成物に好適に用いられるが、タイヤ以外の工業用品、例えばスチール補強コンベアベルト、スチール補強ホース、防振ゴム、免震ゴム等にも適用することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例および比較例により詳細に説明する。

実施例1~7、比較例1~7

天然ゴム80重量部と合成ポリイソブレンゴム(IR 2200) 20重量部、BAF カーボンブラック50重量部、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン1重量部、アロマオ

イル2重量部、亜鉛華8重量部、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド0.5重量部に、下記の第1表に示す各種コバルト化合物をコバルト元素含有量で0.2重量部と、同表に示す配合量の各種ビスマレイミドと、同じく同表に示す配合量の硫黄とを組合せてバンパリーミキサーにより混練することにより各種ゴム組成物を調製した。得られたゴム組成物について初期接着性、耐熱接着性、および耐湿熱接着性を評価した。得られた結果を第1表に併記する。また比較のため製造した各種ゴム組成物についても比較例として同時に評価し、得られた結果を第1表に併記する。

なお、初期接着性、耐熱接着性、および耐湿熱接着性は次のようにして評価した。

初期接着性

表面真鍮メッキしたスチールコード1×5×0.23mmを未加硫ゴムに埋設したスチールコード-ゴム複合体を、170℃×4分間加硫後、JIS K 6301剥離試験に準じて、スチールコードと埋設ゴム層間

の剝離試験を行い、コード上に残ったゴム付着量により接着性を評価した。コードが完全にゴムに被覆されている状態を100、全くゴムが付着していない状態を0として示した。

耐熱接着性

初期接着試験に用いたと同様のスチールコードーゴム複合体を120℃のオーブン中に9日間放置した後、初期接着性と同様にして接着性を評価した。但し、複合体の加硫時間は170℃×8分間とした。

耐湿熱接着性

耐熱接着試験に用いたと同様のスチールコードーゴム複合体を80℃×95%湿度の恒温恒湿槽に7日間放置した後、初期接着性と同様に評価した。

なお、第1表中の配合剤の略号は次の化合物を示すものとする。

Nap - Co : ナフテン酸コバルト

HC - Co : イギリス マンケム社製の $\text{B}(\text{OCoOC}-\text{R})_2$ で表わされる化合物で商品名「マノボンドC」

AAc - Co : アセト酢酸コバルト

3A - Co : アセト酢酸アニリドコバルト

C₇ジケトン - Co : ヘプチル酢酸コバルト

PBM : フェニレンビスマレイミド

TBM : トリレンビスマレイミド

EBM : エチレンビスマレイミド

第1表

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
コバルト錯体種	Nap-Co	HC-Co	AAc-Co	3A-Co	Nap-Co	HC-Co	Nap-Co
ビスマレイミド種 配合量(重量部)	—	—	—	—	PBM 2	PBM 2	EBM 2
硫黄配合量 (重量部)	5	5	5	5	4	4	4
初期接着性	50	40	70	75	40	30	40
耐熱接着性	50	40	90	100	80	70	80
耐湿熱接着性	10	25	5	10	25	40	25

第1表(つづき)

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
コバルト錯体種	AAc-Co	AAc-Co	3A-Co	3A-Co	C ₇ ジケトン-Co	3A-Co	3A-Co
ビスマレイミド種 配合量(重量部)	PBM 2	TBM 2	PBM 2	EBM 2	PBM 2	PBM 3	PBM 1.5
硫黄配合量 (重量部)	4	4	4	4	4	5	5
初期接着性	70	70	85	80	65	90	90
耐熱接着性	100	90	100	90	80	90	90
耐湿熱接着性	40	40	45	45	45	40	40

上記第1表から明らかなように、コバルトオキシケトン錯体とビスマレイミド化合物とを組合せて配合した本発明のゴム組成物は、ゴムとスチールコードとの耐熱接着性および耐湿熱接着性が共に優れ、しかも初期接着性にも優れている。

(発明の効果)

以上詳述した通り、本発明のゴム組成物は、特定のコバルトオキシケトン錯体とビスマレイミド化合物とを所定のゴムに付して特定量配合してなるものであって、ゴムとスチールコードとの耐熱接着性、耐湿熱接着性、および初期接着性が共に著しく改善されたものである。

従って、本発明のゴム組成物は、高温多湿にさらされる製品の接着に極めて有効であり、またその優れた初期接着性により製品の効率的な生産が可能とされる。

このような本発明のゴム組成物はタイヤのスチールベルトやスチールカーカスブライに好適に用いられる以外に、スチール補強コンベアルト、スチール補強ホース、防振ゴム、免震ゴム等の工業

用品にも適用することができる。

特許出願人 株式会社ブリヂストン

代理人弁理士 杉 村 曉 秀

同 弁理士 杉 村 興 作

